

Acides, bases et pH

COURS • C11 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Définir un acide et une base au sens de Brønsted et identifier un couple acide-base.
- Écrire la demi-équation d'un couple acide-base et l'équation d'une réaction acide-base.
- Reconnaître une espèce amphotère (ampholyte) et citer les deux couples de l'eau.
- Relier le pH à la concentration en ions oxonium : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$.
- Écrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau, exprimer le produit ionique K_e et l'utiliser pour calculer $[\text{HO}^-]$ ou le pH.
- Distinguer solution acide, neutre et basique à partir du pH et de la température.
- Définir un acide fort et une base forte dans l'eau, et calculer le pH de leurs solutions.
- Montrer expérimentalement qu'un acide est faible en comparant son pH à $-\log(c)$.
- Calculer le pH après dilution ou après mélange d'un acide fort et d'une base forte.
- Citer les solutions acides et basiques usuelles du laboratoire et les règles de sécurité associées.

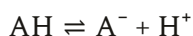
Cours

1. Acides et bases selon Brønsted

En 1923, Brønsted (et indépendamment Lowry) définit les acides et les bases par l'échange d'un ion hydrogène H^+ , c'est-à-dire d'un proton.

- Un **acide** est une espèce chimique capable de **céder** un ion H^+ .
- Une **base** est une espèce chimique capable de **capter** un ion H^+ .

Quand un acide AH cède un ion H^+ , il se forme une espèce A^- capable de capter un ion H^+ : c'est une base. AH et A^- forment un **couple acide-base**, noté AH/A^- (acide à gauche, base à droite). On dit que A^- est la **base conjuguée** de AH , et AH l'**acide conjugué** de A^- . Le passage de l'un à l'autre s'écrit avec une **demi-équation acide-base** :



Le symbole $\rightleftharpoons$ rappelle que l'échange peut se faire dans les deux sens. La demi-équation est formelle : l'ion H^+ n'existe pas libre en solution aqueuse, il est toujours capté par une autre espèce.

Le couple n'est pas toujours de la forme AH/A^- : la règle est que l'acide possède un H de plus que sa base conjuguée et une charge supérieure d'une unité.

Couple	Acide	Base	Demi-équation
Acide éthanoïque / ion éthanoate	CH_3COOH	CH_3COO^-	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$
Ion ammonium / ammoniac	NH_4^+	NH_3	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
Acide chlorhydrique (chlorure d'hydrogène) / ion chlorure	HCl	Cl^-	$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$
Dioxyde de carbone dissous / ion hydrogénocarbonate	CO_2, H_2O	HCO_3^-	$CO_2, H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
Ion hydrogénocarbonate / ion carbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$
Ion oxonium / eau	H_3O^+	H_2O	$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$
Eau / ion hydroxyde	H_2O	HO^-	$H_2O \rightleftharpoons HO^- + H^+$

Dans les molécules organiques, le **groupe carboxyle** $-COOH$ est acide (il cède l'H lié à l'oxygène, donnant le groupe carboxylate $-COO^-$), et le **groupe amine** $-NH_2$ est basique (il capte un H^+ sur le doublet non liant de l'azote, donnant $-NH_3^+$). Dans un acide carboxylique, seul l'atome d'hydrogène du groupe $-COOH$ est acide : CH_3COOH ne cède qu'un seul H^+ , pas quatre.

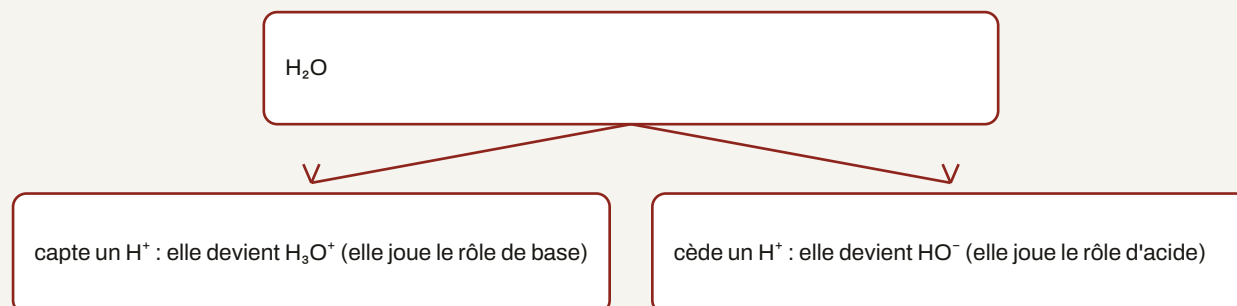
Le caractère acide ou basique se comprend avec les schémas de Lewis : une base possède un **doublet non liant** capable de former une liaison avec H^+ ; un acide possède un atome d'hydrogène lié à un atome plus électronégatif (O, Cl, N^+), dont la liaison est polarisée et peut se rompre en laissant le doublet à l'autre atome.

2. Les espèces amphotères

Une **espèce amphotère**, ou **ampholyte**, est une espèce qui est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Elle peut donc céder ou capter un ion H^+ selon son partenaire.

- L'eau est l'ampholyte le plus important : base du couple H_3O^+/H_2O et acide du couple H_2O/HO^- .
- L'ion **hydrogénocarbonate** HCO_3^- : base du couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ et acide du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} . C'est pourquoi le bicarbonate de sodium neutralise aussi bien un acide qu'une base, et pourquoi il joue un rôle central dans le maintien du pH sanguin.
- Les **acides aminés**, qui portent à la fois un groupe carboxyle et un groupe amine, sont aussi amphotères (étudiés au chapitre suivant).

L'eau, ampholyte



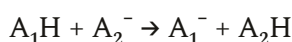
Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

3. La réaction acide-base

Une **réaction acide-base** est un **transfert d'ion H^+** de l'acide d'un couple vers la base d'un autre couple. Si l'acide A_1H du couple A_1H/A_1^- réagit avec la base A_2^- du couple A_2H/A_2^- :



En additionnant les deux demi-équations, les ions H^+ se simplifient (il y en a autant de cédés que de captés) :



Méthode : identifier l'acide qui réagit et la base qui réagit, écrire les deux demi-équations dans le bon sens, les additionner, vérifier la conservation des éléments et des charges.

Exemples :

- acide éthanoïque et ammoniac : $CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$;
- acide chlorhydrique et eau : $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$;
- ammoniac et eau : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$;
- ions oxonium et ions hydroxyde : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$;
- ion hydrogénocarbonate et ions oxonium : $HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow CO_2, H_2O + H_2O$.

La dernière réaction explique l'effervescence observée quand on verse du vinaigre sur du bicarbonate : le CO_2 dissous, en excès, se dégage sous forme gazeuse.

4. Le pH d'une solution aqueuse

Dans une solution aqueuse, les ions H^+ sont captés par l'eau sous forme d'**ions oxonium** H_3O^+ . Leur concentration varie sur un très large domaine (de plus de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à moins de $10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), d'où l'usage d'une échelle logarithmique. Le **pH** (potentiel hydrogène) est défini, pour une solution diluée (concentrations inférieures à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), par :

$$pH = -\log([H_3O^+] / c^\circ)$$

où $[H_3O^+]$ est la concentration en quantité de matière des ions oxonium (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ la **concentration standard**. Le pH est sans unité. Réciproquement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$$

Rappels sur le logarithme décimal : $\log(10^n) = n$; $\log(a \times b) = \log a + \log b$; $\log(a/b) = \log a - \log b$.

Conséquences :

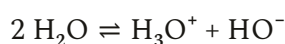
- quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est **multipliée par 10**, le pH **diminue de 1** ;
- quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est **divisée par 10**, le pH **augmente de 1** ;
- quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est multipliée par 2, le pH diminue de $\log 2 \approx 0,3$.

Exemple : une solution de pH = 3,0 contient $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; une solution de pH = 5,0 en contient 100 fois moins.

Mesure du pH. Le papier pH (ou un indicateur coloré universel) donne une valeur approchée à une unité près. Le **pH-mètre**, constitué d'une sonde de pH reliée à un voltmètre électronique, mesure le pH à 0,05 ou 0,1 unité près, après un **étalonnage** avec deux solutions tampons de pH connu (par exemple pH 4,0 et pH 7,0). Comme le pH est une grandeur logarithmique, une incertitude de 0,1 sur le pH correspond déjà à une incertitude d'environ 25 % sur $[\text{H}_3\text{O}^+]$: on donne donc la concentration calculée à partir d'un pH avec **deux chiffres significatifs au plus**, et un pH avec autant de décimales que la concentration a de chiffres significatifs.

5. L'autoprotolyse de l'eau et le produit ionique

Même l'eau la plus pure conduit très légèrement le courant : elle contient des ions H_3O^+ et HO^- en très faible quantité. Ils proviennent d'une réaction acide-base entre deux molécules d'eau, l'une jouant le rôle d'acide, l'autre de base, appelée **autoprotolyse de l'eau** :



Cette réaction est très limitée, et elle conduit à un état d'équilibre dans toute solution aqueuse, qu'elle soit acide, neutre ou basique. À cet équilibre, les concentrations vérifient :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] / c^{\circ 2}$$

K_e est le produit ionique de l'eau. Il est sans unité et ne dépend que de la température. À 25 °C :

$$K_e = 1,0 \times 10^{-14} \text{ et } pK_e = -\log K_e = 14,0$$

On en déduit, à 25 °C : $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, où $\text{pOH} = -\log([\text{HO}^-]/c^\circ)$, et :

$$[\text{HO}^-] = K_e \times c^{\circ 2} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Dans toute solution aqueuse à 25 °C : $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ (concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Si l'une augmente, l'autre diminue.

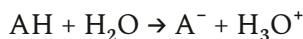
Solution neutre, acide, basique. Une solution est **neutre** si $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$. Alors $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e \times c^{\circ 2}$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e \times c^\circ}$ et $\text{pH} = \frac{1}{2} pK_e$.

Solution	Comparaison	pH à 25 °C
Acide	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$	$\text{pH} < 7,0$
Neutre	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$	$\text{pH} = 7,0$
Basique	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$	$\text{pH} > 7,0$

L'autoprotolyse est endothermique : K_e augmente avec la température. À 37 °C, $K_e \approx 2,4 \times 10^{-14}$ et $pK_e \approx 13,6$; le pH d'une solution neutre vaut alors environ 6,8, et non 7,0. **Le pH de neutralité n'est 7,0 qu'à 25 °C.**

6. Acides forts et bases fortes

Acide fort. Un acide est dit **fort** dans l'eau si sa réaction avec l'eau est **totale** :



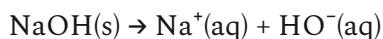
L'acide AH n'existe plus en solution : il est entièrement transformé en sa base conjuguée. Pour un acide fort apportant une concentration c (concentration en soluté apporté), on a donc $[H_3O^+] = c$, d'où :

$$pH = -\log(c / c^\circ)$$

Validité : c comprise entre environ 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au-delà de $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la définition simple du pH n'est plus exacte ; en dessous de $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, les ions H_3O^+ apportés par l'autoprotolyse de l'eau ne sont plus négligeables (une solution d'acide, aussi diluée soit-elle, ne peut pas avoir un pH supérieur à 7).

Acides forts usuels : le chlorure d'hydrogène HCl (sa solution est l'**acide chlorhydrique**, $H_3O^+ + Cl^-$), l'acide nitrique HNO_3 (solution $H_3O^+ + NO_3^-$). L'acide sulfurique H_2SO_4 est aussi fort pour sa première acidité, mais il peut céder deux ions H^+ , ce qui complique le calcul.

Base forte. Une base est **forte** dans l'eau si sa réaction avec l'eau est totale, ou si, comme les hydroxydes métalliques, elle libère entièrement des ions HO^- par dissolution :

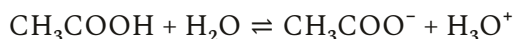


Pour une base forte de concentration c (apportant un HO^- par entité) : $[HO^-] = c$, donc à 25 °C :

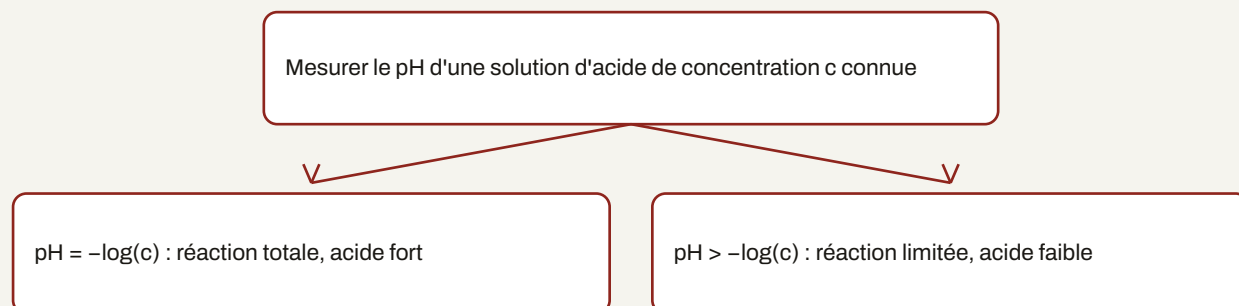
$$[H_3O^+] = K_e \times c^{\circ 2} / c \text{ et } pH = pK_e + \log(c / c^\circ) = 14,0 + \log(c / c^\circ)$$

Validité : c entre environ 10^{-6} et $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Bases fortes usuelles : l'hydroxyde de sodium (sa solution est la **soude**, $Na^+ + HO^-$), l'hydroxyde de potassium (sa solution est la **potasse**, $K^+ + HO^-$), l'ion éthanolate.

Acides et bases faibles. La plupart des acides et des bases (acide éthanoïque, acides carboxyliques en général, ion ammonium, ammoniac, amines) réagissent **partiellement** avec l'eau : la réaction conduit à un état d'équilibre où l'acide et sa base conjuguée coexistent.



On a alors $[H_3O^+] < c$, donc $pH > -\log(c/c^\circ)$. Le **taux d'avancement final** $\tau = x_f / x_{\text{max}} = [H_3O^+] / c$ (pour un acide faible, en négligeant l'autoprotolyse de l'eau) mesure la part de l'acide qui a réagi : $\tau = 1$ pour un acide fort, $\tau < 1$ pour un acide faible.

Fort ou faible ?

Deux branches distinctes • ce schéma ne relie pas les deux issues entre elles

Pour une base faible, le test symétrique est $\text{pH} < 14 + \log(c)$.

Effet d'une dilution. Diluer 10 fois une solution d'acide fort divise $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par 10 et augmente le pH d'une unité. Pour un acide faible, le pH augmente moins d'une unité (la dilution favorise la dissociation, et τ augmente). Pour une base forte, une dilution par 10 diminue le pH d'une unité. Dans tous les cas, la dilution rapproche le pH de 7.

7. Mélange d'un acide fort et d'une base forte

Quand on mélange une solution d'acide fort (ions H_3O^+) et une solution de base forte (ions HO^-), il se produit la réaction de **neutralisation**, totale et exothermique :



Les ions spectateurs (Cl^- , Na^+ , ...) ne réagissent pas. **Méthode :**

1. calculer $n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A \times V_A$ et $n(\text{HO}^-) = c_B \times V_B$;
2. identifier le réactif en excès ; la neutralisation consomme autant de H_3O^+ que de HO^- ;
3. calculer la quantité restante de l'ion en excès, puis sa concentration en divisant par le **volume total** $V_A + V_B$;
4. en déduire le pH. Si les quantités sont égales, la solution obtenue est neutre ($\text{pH} = 7,0$ à 25°C), c'est une solution de chlorure de sodium.

Neutralisation

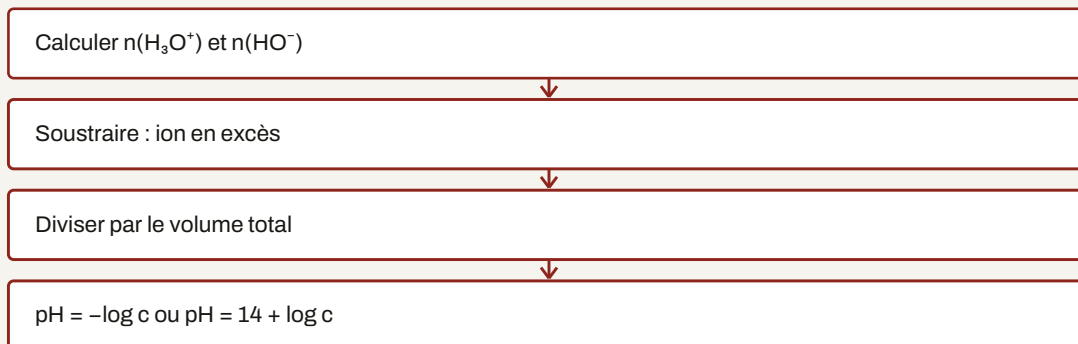


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Attention : on ne fait **jamais la moyenne des pH** de deux solutions mélangées. On raisonne toujours sur les quantités de matière.

8. Solutions usuelles et sécurité

Solution	Espèces présentes	Nature	Exemple d'usage
Acide chlorhydrique	H_3O^+ , Cl^-	acide fort	détartrant, dosages
Acide nitrique	H_3O^+ , NO_3^-	acide fort	engrais, nettoyage de verrerie
Vinaigre	CH_3COOH (majoritaire), CH_3COO^- , H_3O^+	acide faible	alimentation
Soude	Na^+ , HO^-	base forte	déboucheur, savons
Ammoniaque	NH_3 (majoritaire), NH_4^+ , HO^-	base faible	produits ménagers
Eau de chaux	Ca^{2+} , HO^-	base forte	test du CO_2

Valeurs de pH de quelques milieux : suc gastrique 1 à 2 ; jus de citron 2,5 ; eau de pluie environ 5,6 (CO_2 dissous) ; sang 7,4 ; eau de mer 8,2 ; déboucheur 13 à 14.

Sécurité. Les solutions concentrées d'acides et de bases forts sont **corrosives** (pictogramme de corrosion) : gants, lunettes et blouse sont obligatoires. La dissolution d'un acide fort ou d'une base forte dans l'eau, comme la neutralisation, est très **exothermique**. Pour diluer une solution concentrée, on verse **toujours l'acide (ou la base) dans l'eau**, lentement, jamais l'inverse : l'eau versée sur l'acide concentré peut entrer en ébullition localement et provoquer des projections.

Exemples résolus

Exemple 1 : pH d'une solution d'acide fort et d'une solution de base forte

- a) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) Calculer le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à 25 °C. c) On dilue 10 fois la solution du a). Quel est le nouveau pH ?

Résolution.

- a) Le chlorure d'hydrogène est un acide fort : sa réaction avec l'eau $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est totale, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\text{pH} = -\log(2,5 \times 10^{-3}) = 2,60$.
- b) L'hydroxyde de sodium est une base forte : $[\text{HO}^-] = c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14} / 2,0 \times 10^{-2} = 5,0 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\text{pH} = -\log(5,0 \times 10^{-13}) = 12,30$. (Vérification : $\text{pH} = 14,0 + \log(2,0 \times 10^{-2}) = 14,0 - 1,70 = 12,30$.)
- c) $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est divisée par 10 : $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,60$ (augmentation d'une unité).

Exemple 2 : montrer qu'un acide est faible

Une solution d'acide éthanóïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH de 3,4 à 25 °C.

- a) Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau. b) Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et comparer à c. Conclure. c) Calculer le taux d'avancement final. d) Quelles sont les espèces majoritaires de l'acide et de sa base dans la solution ?

Résolution.

- a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
- b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Si l'acide était fort, on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 2,0$. Ici $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$ (et $\text{pH} = 3,4 > 2,0$) : **la réaction avec l'eau n'est pas totale, l'acide éthanóïque est un acide faible.**
- c) Pour 1 L de solution : $x_{\text{max}} = c \times V = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $x_{\text{f}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (les ions H_3O^+ issus de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables dans cette solution acide). $\tau = x_{\text{f}} / x_{\text{max}} = 4,0 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,040$, soit **4,0 %**.
- d) $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - x_{\text{f}}/V = 1,0 \times 10^{-2} - 4,0 \times 10^{-4} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. **L'acide éthanóïque reste très majoritaire : 96 % des molécules n'ont pas réagi.**

Exemple 3 : mélange d'un acide fort et d'une base forte

On mélange $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_B = 30,0 \text{ mL}$ de soude de concentration $c_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le pH du mélange.

Résolution.

$n(\text{H}_3\text{O}^+) = c_A \times V_A = 0,100 \times 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $n(\text{HO}^-) = c_B \times V_B = 5,00 \times 10^{-2} \times 30,0 \times 10^{-3} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ est totale ; les ions HO^- sont en défaut et entièrement consommés. Il reste $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,00 \times 10^{-3} - 1,50 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Volume total : $V = 20,0 + 30,0 = 50,0 \text{ mL} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ L}$. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-4} / 5,00 \times 10^{-2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc **pH = 2,0**.

Méthodes et pièges

- Pour écrire une réaction acide-base, repère d'abord les deux couples, écris les deux demi-équations dans le bon sens, puis additionne-les : les H^+ doivent disparaître du bilan.
- Ne confonds pas « acide » et « contient des H » : le méthane CH_4 n'est pas un acide, et l'acide éthanóique ne cède que l'H du groupe $-COOH$.
- Calcul du pH : vérifie l'ordre de grandeur. Une solution acide a un pH inférieur à 7, une solution basique un pH supérieur à 7 (à 25 °C). Un pH de 8 pour un acide signale une erreur.
- Pour une base forte, ne calcule pas $-\log(c)$: c'est $[HO^-]$ qui vaut c, et $pH = 14,0 + \log(c)$.
- Concentration à partir d'un pH : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, avec deux chiffres significatifs au plus.
- Le pH de neutralité vaut 7,0 seulement à 25 °C : à une autre température, calcule $\frac{1}{2} pK_e$.
- Pour un mélange, raisonne sur les quantités de matière et divise par le volume TOTAL ; ne fais jamais la moyenne des pH.
- Pour montrer qu'un acide est faible, compare le pH mesuré à $-\log(c)$: un pH supérieur prouve une réaction non totale.
- Pour diluer un acide concentré, verse l'acide dans l'eau, jamais l'eau dans l'acide.

Vers le PASS

En PASS, la chimie des acides et des bases se prolonge par le calcul systématique du pH des solutions d'acides faibles, de bases faibles, de polyacides et de mélanges, à partir des constantes d'acidité et des bilans de matière et de charge. Les ampholytes y occupent une place centrale : l'eau, l'ion hydrogénocarbonate, les ions phosphate et les acides aminés.

En physiologie, le pH du sang est maintenu entre 7,35 et 7,45 ; une variation de 0,3 unité correspond à un doublement de $[H_3O^+]$, d'où l'importance de raisonner en échelle logarithmique. Le couple $CO_2/H_2O/HCO_3^-$, rencontré ici, est la base de l'étude de l'équilibre acido-basique de l'organisme.

Suite en PASS : Acides, bases et calculs de pH

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chaque espèce, donner le couple auquel elle appartient (en tant qu'acide ou base) et écrire la demi-équation correspondante : a) NH_4^+ ; b) CH_3COO^- ; c) HO^- ; d) H_3O^+ . e) Montrer que l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est un ampholyte.
2. À 25 °C : a) Calculer le pH d'une solution où $[H_3O^+] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) Calculer $[H_3O^+]$ et $[HO^-]$ dans une solution de pH = 8,7. c) Ces solutions sont-elles acides ou basiques ?
3. On dispose d'une solution d'acide nitrique (acide fort) de concentration $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Écrire l'équation de la réaction de l'acide nitrique HNO_3 avec l'eau. b) Calculer le pH. c) Quel est le pH après une dilution par 100 ?
4. a) Calculer le pH d'une solution de potasse (hydroxyde de potassium KOH, base forte) de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C. b) Quelle masse de KOH faut-il dissoudre pour préparer 250,0 mL d'une solution de pH = 12,0 ? Donnée : $M(KOH) = 56,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5. Écrire l'équation de la réaction acide-base entre : a) l'acide éthanóïque et l'ion hydroxyde ; b) l'ammoniac et l'ion oxonium ; c) l'ion hydrogénocarbonate et l'acide éthanóïque.

Niveau 2 : type bac

6. On dispose de trois solutions de même concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: S_1 d'acide chlorhydrique, S_2 d'acide éthanóïque, S_3 d'ammoniac. Leurs pH mesurés à 25°C , dans le désordre, sont 3,4 ; 10,6 ; 2,0.
- a) Attribuer chaque pH à sa solution, en justifiant. b) Montrer que l'ammoniac est une base faible. c) Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau et calculer son taux d'avancement final.
7. On mélange 50,0 mL d'acide chlorhydrique à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 30,0 mL de soude à $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à 25°C .
- a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit. b) Déterminer le réactif en excès et sa quantité restante. c) Calculer le pH du mélange. d) Quel volume de soude aurait-il fallu verser pour obtenir une solution neutre ?
8. Une bouteille d'acide chlorhydrique commercial indique : pourcentage massique en HCl 37 %, densité 1,19. Donnée : $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- a) Montrer que la concentration de cette solution est d'environ $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) On veut préparer 500,0 mL d'une solution de pH = 2,0. Quel volume de solution commerciale faut-il prélever ? c) Pourquoi est-il préférable de procéder en deux dilutions successives ? d) Quelles précautions de sécurité faut-il prendre ?
9. Le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C et $K_e = 2,4 \times 10^{-14}$ à 37°C .
- a) Écrire l'équation de l'autoprotolyse de l'eau. b) Calculer le pH d'une solution neutre à 37°C . c) Une solution à 37°C a un pH de 7,0. Est-elle acide, neutre ou basique ? d) Le sang a un pH de 7,4 à 37°C . Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ dans le sang.

Niveau 3 : vers le PASS

10. On prépare une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C .
- a) Quel pH donnerait la formule $\text{pH} = -\log(c)$? Pourquoi ce résultat est-il absurde ? b) La solution contient les ions H_3O^+ , HO^- et Cl^- . En écrivant l'électroneutralité $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{Cl}^-]$ et le produit ionique de l'eau, montrer que $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ vérifie $h^2 - c \times h - K_e = 0$. c) En déduire le pH.
11. Le pH du plasma sanguin est normalement de 7,40 ; une acidose sévère peut le faire descendre à 7,10.
- a) Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans les deux cas. b) Par quel facteur $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a-t-elle été multipliée ? Retrouver ce résultat sans calculer les concentrations. c) L'ion hydrogénocarbonate du plasma limite cette baisse de pH. Écrire l'équation de sa réaction avec les ions oxonium.
12. Vrai ou faux ? Justifier.
- a) Une solution de pH = 4 est deux fois plus acide qu'une solution de pH = 8. b) Une solution d'acide fort de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a le même pH qu'une solution d'acide éthanóïque de même concentration. c) Dans toute solution aqueuse à 25°C , $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). d) Diluer 10 fois une solution de soude fait baisser son pH d'une unité. e) L'ion Cl^- est une base au sens de Brønsted, mais il ne réagit pas avec l'eau.

13. On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 1,0$ et 90,0 mL d'une solution d'acide nitrique de $\text{pH} = 3,0$.

a) Un élève affirme que le pH du mélange est la moyenne pondérée des pH : $(10 \times 1,0 + 90 \times 3,0) / 100 = 2,8$. Calculer le pH réel du mélange. b) Expliquer l'erreur de raisonnement de l'élève.

Corrigés

1. a) NH_4^+ est l'acide du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$.

b) CH_3COO^- est la base du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$. c) HO^- est la base du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}^+$. d) H_3O^+ est l'acide du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$. e) HCO_3^- est la base du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) et l'acide du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$). **Il appartient à deux couples, comme acide dans l'un et comme base dans l'autre : c'est un ampholyte.**

2. a) $\text{pH} = -\log(3,2 \times 10^{-4}) = -(\log 3,2 - 4) = -(0,505 - 4) = 3,49$, soit $\text{pH} \approx 3,5$.

b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,7} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-14} / 2,0 \times 10^{-9} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) La première ($\text{pH} < 7$) est **acide** ; la seconde ($\text{pH} > 7$, $[\text{HO}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$) est **basique**.

3. a) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (réaction totale, d'où la flèche simple).

b) Acide fort : $[\text{H}_3\text{O}^+] = c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = -\log(5,0 \times 10^{-3}) = 3 - \log 5,0 = 3 - 0,70 = 2,30$. c) Dilution par 100 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le pH augmente de $\log 100 = 2$: **$\text{pH} = 4,30$** (valeur dans le domaine de validité, $c > 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

4. a) Base forte : $[\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 14,0 + \log(1,0 \times 10^{-3}) = 14,0 - 3,0 = 11,0$.

b) $\text{pH} = 12,0$ donne $[\text{HO}^-] = 10^{12,0 - 14,0} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $n = c \times V = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,2500 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $m = n \times M = 2,5 \times 10^{-3} \times 56,1 = 0,14 \text{ g}$.

5. a) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ et $\text{HO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, d'où **$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$** .

b) $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ et $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, d'où **$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$** . c) HCO_3^- joue ici le rôle de base : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, d'où **$\text{HCO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$** .

6. a) S_3 (ammoniac) est basique : **$\text{pH} = 10,6$** . Parmi les deux acides, l'acide chlorhydrique est fort : $\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-2}) = 2,0$, donc **S_1 : $\text{pH} = 2,0$; S_2 (acide éthanoïque) : $\text{pH} = 3,4$** , supérieur à 2,0, car il est faible.

b) Si l'ammoniac était une base forte, on aurait $[\text{HO}^-] = c$ et $\text{pH} = 14,0 + \log(1,0 \times 10^{-2}) = 12,0$. Or $\text{pH} = 10,6 < 12,0$: **$[\text{HO}^-] < c$, la réaction avec l'eau n'est pas totale, l'ammoniac est une base faible**. c) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$. $[\text{HO}^-] = 10^{-(14,0 - 10,6)} = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\tau = [\text{HO}^-] / c = 4,0 \times 10^{-4} / 1,0 \times 10^{-2} = 0,040$ (4,0 %).

7. a) **$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$** .

b) $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,0 \times 10^{-2} \times 50,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{HO}^-) = 4,0 \times 10^{-2} \times 30,0 \times 10^{-3} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$. **Les ions HO^- sont en excès ; il en reste $1,2 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$** . c) Volume total : 80,0 mL. $[\text{HO}^-] = 2,0 \times 10^{-4} / 80,0 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $\text{pH} = 14,0 + \log(2,5 \times 10^{-3}) = 14,0 - 2,60 = 11,4$. d) Il faut $n(\text{HO}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $V = 1,0 \times 10^{-3} / 4,0 \times 10^{-2} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ L} = 25,0 \text{ mL}$.

8. a) Masse de 1,00 L de solution : $1,19 \times 1\,000 = 1\,190 \text{ g}$; masse de HCl : $0,37 \times 1\,190 = 440 \text{ g}$; $n = 440 / 36,5 = 12,1 \text{ mol}$. **$c \approx 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$** .

b) $\text{pH} = 2,0$: $c' = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $n = 1,0 \times 10^{-2} \times 0,5000 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $V = n / c = 5,0 \times 10^{-3} / 12,1 = 4,1 \times 10^{-4} \text{ L} = \mathbf{0,41 \text{ mL}}$. c) Le facteur de dilution vaut environ $12,1 / 1,0 \times 10^{-2} \approx 1,2 \times 10^3$: prélever 0,41 mL avec précision est difficile et l'erreur relative serait grande. **Deux dilutions successives** (par exemple par environ 35 chacune, ou une dilution par 100 puis une par 12) utilisent des volumes prélevés plus grands, donc mesurés plus précisément. d) Gants, lunettes, blouse, travail sous hotte (vapeurs de HCl) ; verser l'acide dans l'eau, jamais l'inverse, car la dilution est très exothermique.

9. a) $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$.

b) Neutralité : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_e}$, donc $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$. $\text{p}K_e = -\log(2,4 \times 10^{-14}) = 14 - 0,38 = 13,62$; $\text{pH} = \mathbf{6,81 \approx 6,8}$. c) $\text{pH} = 7,0 > 6,8$: à 37°C la solution est (légèrement) basique. d) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,4} = \mathbf{4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$; $[\text{HO}^-] = 2,4 \times 10^{-14} / 4,0 \times 10^{-8} = \mathbf{6,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$. Le sang est légèrement basique.

10. a) $\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-8}) = 8,0$: une solution d'acide aurait un pH basique, **ce qui est absurde**. La formule n'est valable que si les ions H_3O^+ de l'autoprotolyse de l'eau (environ $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sont négligeables devant ceux de l'acide ; ici c'est l'inverse.

b) $[\text{Cl}^-] = c$ (acide fort) et $[\text{HO}^-] = K_e / h$. L'électroneutralité donne $h = K_e / h + c$; en multipliant par h : $h^2 - c \times h - K_e = 0$. c) Discriminant : $c^2 + 4 K_e = 1,0 \times 10^{-16} + 4,0 \times 10^{-14} = 4,01 \times 10^{-14}$; $\sqrt{} = 2,002 \times 10^{-7}$. $h = (c + \sqrt{(c^2 + 4 K_e)}) / 2 = (1,0 \times 10^{-8} + 2,002 \times 10^{-7}) / 2 = 1,05 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (on garde la racine positive). $\text{pH} = -\log(1,05 \times 10^{-7}) = \mathbf{6,98}$: la solution est très légèrement acide, comme attendu.

11. a) $\text{pH} 7,40$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,40} = \mathbf{4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$; $\text{pH} 7,10$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,10} = \mathbf{7,9 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$.

b) $7,9 \times 10^{-8} / 4,0 \times 10^{-8} \approx 2,0$. Sans calcul : une baisse de pH de 0,30 multiplie $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par $10^{0,30} \approx 2,0$. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a doublé. c) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$: les ions oxonium ajoutés sont captés par l'ion hydrogénocarbonate.

12. a) **Faux** : $[\text{H}_3\text{O}^+]$ vaut 10^{-4} contre $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $10^4 = 10\,000$ fois plus.

b) **Faux** : l'acide fort donne $\text{pH} = 3,0$; l'acide éthanóïque, faible, réagit partiellement, $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et son pH est supérieur à 3,0. c) **Vrai** : c'est le produit ionique de l'eau, valable dans toute solution aqueuse diluée à 25°C . d) **Vrai** : $[\text{HO}^-]$ est divisée par 10, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est multipliée par 10 et le pH diminue de 1 (tant que la solution reste nettement basique). e) **Vrai** : Cl^- est la base conjuguée de HCl, acide fort ; sa réaction avec l'eau est inexistante, Cl^- est une base indifférente (spectatrice).

13. a) Les deux acides sont forts et ne réagissent pas entre eux ; les ions H_3O^+ s'additionnent.

$n_1 = 10^{-1,0} \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_2 = 10^{-3,0} \times 90,0 \times 10^{-3} = 9,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$. $n \text{ total} = 1,09 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans $100,0 \text{ mL}$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,09 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = \mathbf{1,96 \approx 2,0}$. b) Le pH est un logarithme : il ne s'additionne pas et ne se moyenne pas. **Ce sont les quantités de matière d'ions H_3O^+ qui s'additionnent**, puis on divise par le volume total. La solution de pH 1,0 apporte à elle seule plus de 90 % des ions H_3O^+ , ce qui explique un pH proche de 2.